

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014108052 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2001-592264/200167

XRAM Acc No: C01-175651

XRPX Acc No: N01-441271

**Organic electroluminescent elements having higher color purity, lighting efficiency, and durability contain coumarin derivatives as light emitting compounds**

Patent Assignee: HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU (HAYB ); TOYOTA CHUO KENKYUSHO KK (TOYW )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001076876	A	20010323	JP 99247449	A	19990901	200167 B
KR 2001030126	A	20010416	KR 200049371	A	20000824	200167

Priority Applications (No Type Date): JP 99247449 A 19990901

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001076876	A	10	H05B-033/14	
KR 2001030126	A		C09K-011/06	

**Abstract (Basic):** JP 2001076876 A

NOVELTY - An organic electroluminescent element comprises a coumarin derivative. DETAILED DESCRIPTION - A new organic electroluminescent (EL) element comprises a coumarin derivative of formula (I).

R1-R4=alkyl or alkoxy;

R6-R8=H, cyano, nitro, carboxy, aryl, alkyl, alkoxy, heterocyclic, polycyclic aromatic hydrocarbon. INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (1) a light emitting device comprising the new EL element; and
- (2) an information displaying device comprising the new EL element.

USE - For light emitting or information displaying devices. ADVANTAGE - The EL element has a higher color purity especially in a green light region, also has a higher lighting efficiency and a higher durability.

pp; 10 DwgNo 0/3

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; ELEMENT; HIGH; PURE; LIGHT;

EFFICIENCY; DURABLE; CONTAIN; COUMARIN; DERIVATIVE; LIGHT; EMIT; COMPOUND

Derwent Class: E23; L03; U11; U14; X26

International Patent Class (Main): C09K-011/06; H05B-033/14

International Patent Class (Additional): C07D-491/16

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06849376    \*\*Image available\*\*

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUB. NO.:    2001-076876 [JP 2001076876 A]

PUBLISHED:    March 23, 2001 (20010323)

INVENTOR(s): SATSUKI MAKOTO

JINPO AKIRA

SUGA SADAJI

TOKITO SEIJI

FUJIKAWA HISAYOSHI

MIURA ATSUSHI

TAGA YASUNORI

APPLICANT(s): HAYASHIBARA BIOCHEM LAB INC

TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

APPL. NO.:    11-247449 [JP 99247449]

FILED:        September 01, 1999 (19990901)

INTL CLASS:    H05B-033/14; C09K-011/06; C07D-491/16

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve color purity of the emitting light particularly in a green color area, and to improve light emitting efficiency and durability by including a coumarin derivative.

SOLUTION: A coumarin derivative included in an organic EL element is expressed by the formula. In the formula, R1 to R4 respectively independently represent an alkyl group or an alkoxy group, R5, to R8 respectively independently represent a hydrogen atom, a cyano group, a nitro group, a carboxyl group, an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, a heterocyclic group or a polycyclic aromatic hydrocarbon radical, the heterocyclic group may have a substituent, and R5 to R8 may form a condensed ring. Since many of this coumarin derivative have an emission maximum in a visible area having a wave length shorter than a wavelength of 600 nm, particularly, a green color area in the vicinity of a wavelength of 530 nm and form a stable thin film in a glass state, these are extremely useful as a light emitting agent for an organic EL element.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-76876

(P 2 0 0 1 - 7 6 8 7 6 A)

(43) 公開日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
H05B 33/14		H05B 33/14	B 3K007
C09K 11/06	655	C09K 11/06	655
// C07D491/16		C07D491/16	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平11-247449

(22) 出願日 平成11年9月1日(1999.9.1)

(71) 出願人 000155908

株式会社林原生物化学研究所  
岡山県岡山市下石井1丁目2番3号

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 皋月 真

岡山県都窪郡早島町996番地の28

(72) 発明者 神宝 昭

岡山県邑久郡牛窓町長浜2473番地の3

(74) 代理人 100108486

弁理士 須磨 光夫

最終頁に続く

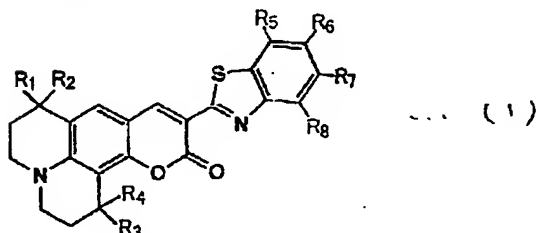
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率と耐久性に優れた、色純度の良い有機EL素子とその用途を提供することを課題とする。

【解決手段】 式(1)で表されるクマリン誘導体を含んでなる有機EL素子と、その有機EL素子を用いる発光体及び情報表示機器をそれぞれ提供することによって解決する。

。は縮合環を形成してもよい。

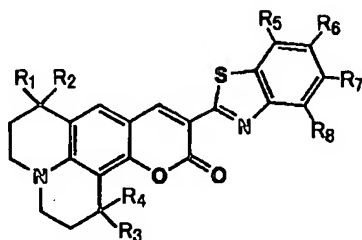


上記化1においてR<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>はそれぞれ独立にアルキル基あるいはアルコキシ基を表す。R<sub>5</sub>乃至R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基あるいは多環式芳香族炭化水素基を表し、その複素環基は置換基を有していてもよい。また、R<sub>5</sub>乃至R

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1で表されるクマリン誘導体を含んでなる有機電界発光素子。

## 【化1】



上記化1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>はそれぞれ独立にアルキル基あるいはアルコキシ基を表す。R<sub>5</sub>乃至R<sub>8</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基あるいは多環式芳香族炭化水素基を表し、その複素環基は置換基を有していてもよい。また、R<sub>5</sub>乃至R<sub>8</sub>は縮合環を形成していてもよい。

【請求項2】 化1において、R<sub>5</sub>乃至R<sub>8</sub>のいずれかが芳香族基を有する請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 発光剤として、化1で表されるクマリン誘導体を含んでなる請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 単層型又は積層型である請求項1、2又は3に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる発光体。

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる情報表示機器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と略記する。）に関するものであり、詳細には、クマリン誘導体を含んでなる新規な有機EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 情報化時代と形容される昨今にあっては、できるだけ多くの情報を正確且つ快適に表示すべく、情報表示素子への革新的要求は止まるところを知らない。現在、コンピューター端末機やテレビジョン受像機などの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられているけれども、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧も高いので、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適さない。小形機器には、もっと薄く、軽量の平板状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされる。現在では、液晶素子が、動作電圧が低く、消費電力が比較的小さい点が買われて、多方面で頻用されるようになった。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度

の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機EL素子である。

【0003】 有機EL素子は、通常、陽極と陰極との間に発光剤を含有する薄膜を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して薄膜に正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光剤の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態に戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機EL素子は、適切なホスト発光剤を選択するとともに、そのホスト発光剤に組合せるゲスト発光剤（ドーパント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト発光剤とゲスト発光剤の組合せによっては、発光の輝度と寿命を大幅に向上できる可能性がある。そもそも、有機EL素子は自ら発光する素子なので、これを用いる情報表示機器は視野角依存性がないうえに、バックライトが不要なので、消費電力を小さくできる利点があり、原理的に優れた発光素子であると言われている。

【0004】 これまで、緑色域で発光する有機EL素子においては、ホスト発光剤とゲスト発光剤との配合による発光効率の改善が報告されている。例えば、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムをホスト発光剤として用い、これに、極微量のキナクリドンやクマリンなどの他の色素をゲスト発光剤としてドーピングすることにより、緑色の発光効率が改善できるとの報告がある。しかしながら、このような有機EL素子も、実用上、発光効率や素子の寿命の点でなお不充分であり、効率及び信頼度がさらに改善された有機EL素子の開発が待ち望まれている。

【0005】 さらに、有機EL素子を廉価に供給するには、単に、素子全体の構造を簡素化したり、製造の際の蒸着操作を容易ならしめるというだけではなく、ゲスト発光剤によるドーピングを本質的に必要としない発光剤を見出すことが肝要である。有機EL素子に用いる発光剤については、従来より諸種の提案がなされているけれども、上述のごとき諸要件を充足する化合物は未だ見出されていない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、可視領域、とりわけ、緑色域における発光の色純度がよく、発光効率と耐久性に優れた有機EL素子とその用途を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決すべく、本発明者らが鋭意研究し、検索した結果、置換基を有することあるベンゾチアゾリルを3位に有し、かつ、6乃至8位の炭素を含んでユロリジン環を形成してなる一連

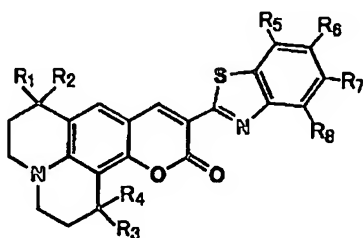
のクマリン誘導体は、可視領域に顕著な発光能を有し、有機EL素子における発光剤として極めて有用であることを見出した。さらに、斯かるクマリン誘導体を含んでなる有機EL素子は、直流電圧を印加すると、色純度に優れた発光を効率良く、しかも、長期間に亘って持続することを確認した。この発明は、上記のクマリン誘導体の産業上有用な特性の新規な発見に基づくものである。

【0008】

【発明の実施の形態】この発明の有機EL素子は、化1で表されるクマリン誘導体を含んでなるものである。

【0009】

【化1】



【0010】化1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、アルキル基又はアルコキシ基を表す。R<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>がアルキル基である場合の鎖長としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメチル基及びエチル基から選択される。アルコキシ基としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメトキシ基及びエトキシ基が選択される。

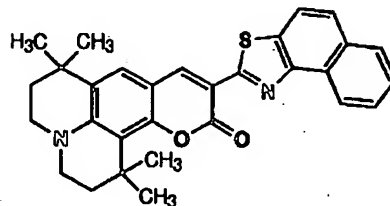
【0011】さらに、化1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基あるいは多環式芳香族炭化水素基を表し、その複素環基は置換基を有していてもよく、また、R<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>は縮合環を形成していてもよい。個々のアリール基としては、例えば、フェニル基、ジフェニル基及びターフェニル基などが挙げられ、また、アルキル基としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメチル基及びエチル基から選択される。アルコキシ基としては、炭素数3まで、通常、炭素数1又は2のメトキシ基及びエトキシ基から選択される。複素環基としては、酸素原子、硫黄原子及び/又は窒素原子を1個以上含むものが望ましく、個々の複素環基としては、例えば、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基及びナフトチアゾリル基などが挙げられる。また、多環式芳香族炭化水素基としては、例えば、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などが挙げられる。なお、複素環基の置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基や、フェニル基、ジフェニル基、ターフェニル基などのアリール基が挙げられる。化1において、R<sub>1</sub>乃至R<sub>7</sub>の少なくともひとつに、アリール基や、複素環基、多環式芳香族炭化水素基などの芳香族基を有するクマリン誘導体は、比較的長波長に

発光極大波長を示すことから、この発明で用いる発光剤として有用である。

【0012】化1で表されるクマリン誘導体の具体例としては、例えば、化2乃至化8で表される化合物が挙げられる。これらのクマリン誘導体は、可視領域において顕著な発光能を有するので、有機EL素子におけるホスト発光剤や、他のホスト発光剤に微量ドーブしてその発光効率や発光スペクトルを改善するためのゲスト発光剤として極めて有用である。

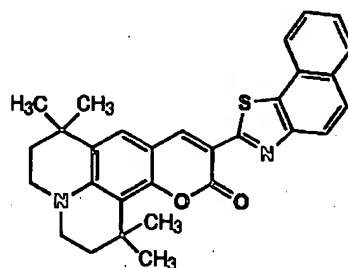
【0013】

【化2】



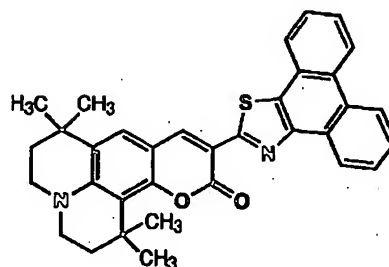
【0014】

【化3】



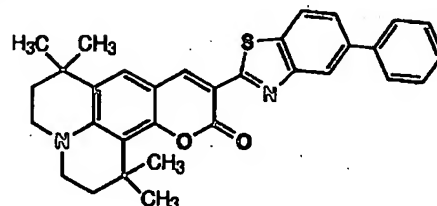
【0015】

【化4】



【0016】

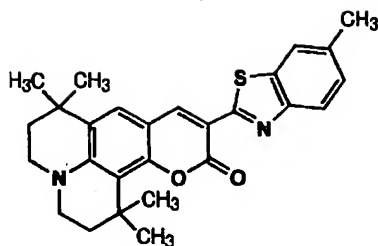
【化5】



【0017】

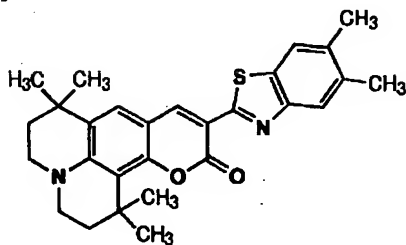
【化6】

5



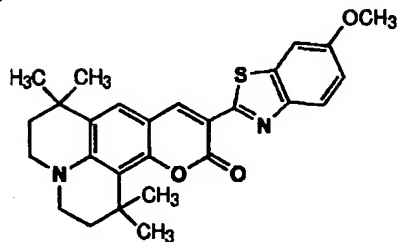
【0018】

【化7】



【0019】

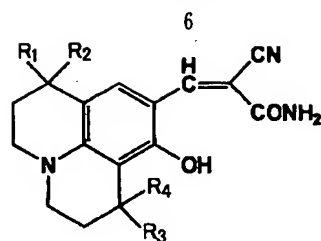
【化8】



【0020】この発明で用いるクマリン誘導体は種々の方法で調製することができる。経済性を重視するのであれば、化1に対応するR<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>を有する化9で表される化合物に、化1に対応するR<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>を有する化10で表される化合物を、適宜溶剤中、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの親水性溶剤か、あるいは、これらの親水性溶剤と水との混液中で反応させる工程を経由する方法が好適である。化2乃至化8で表されるクマリン誘導体は、いずれも、この方法により容易に調製することができる。ちなみに、化9で表される化合物は、例えば、化1に対応するR<sub>1</sub>乃至R<sub>4</sub>を有する化11で表される化合物とシアノアセトアミドとをメタノールなどの適宜の親水性溶剤中で反応させる方法により調製することができる。斯くして得られるクマリン誘導体は、通常、使用に先立って、例えば、分液、傾斜、濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物の精製に用いられる汎用の方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組合せて適用される。

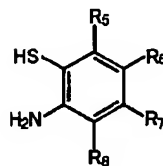
【0021】

【化9】



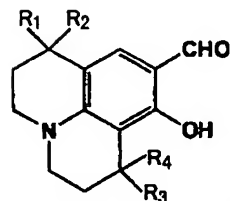
【0022】

【化10】



【0023】

【化11】



【0024】化1で表されるクマリン誘導体の多くは、波長600nmより短波長の可視領域、とりわけ、波長530nm付近の緑色域に発光極大を有する上に、ガラス状態で安定な薄膜を形成するので、有機EL素子用発光剤として極めて有用である。斯かるクマリン誘導体を有利に適用し得る有機EL素子は、本質的に、発光能を有する有機化合物を含んでなるEL素子であって、通常、正電圧を印加する陽極と、負電圧を印加する陰極と、正孔と電子を再結合させて発光を取り出す発光層と、必要に応じて、陽極から正孔を注入して輸送する正孔注入/輸送層と、陰極から電子を注入して輸送する電子注入/輸送層とを設けてなる単層型及び積層型の有機EL素子が重要な適用対象となる。さらに、化1で表されるクマリン誘導体は、正孔注入/輸送層用材、電子注入/輸送層用材、さらには、他のホスト発光剤に微量ドープしてその発光効率や発光スペクトルを改善するためのゲスト発光剤としても機能することから、斯かる材料の1又は複数が不可欠の要素となる有機EL素子において、単独又は他の発光剤、正孔注入/輸送層用材及び/又は電子注入/輸送層用材と組合せて極めて有利に用いることができる。なお、積層型有機EL素子において、発光剤が正孔注入/輸送能又は電子注入/輸送能を兼備する場合には、それぞれ、正孔注入/輸送層又は電子注入/輸送層を省略することがあり、また、正孔注入/輸送層用材及び電子注入層用材の一方が他方の機能を兼備する場合には、それぞれ、電子注入/輸送層又は正孔注入/輸送層を省略することがある。

【0025】この発明の有機EL素子は、既述のとおり、単層型にも積層型にも構成することができる。有機

EL素子の動作は、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程、電子及び正孔が固体中を移動する過程、電子及び正孔が再結合し、一重項又は三重項励起子を生ずる過程、そして、その励起子が発光する過程からなり、これらの過程は単層型有機EL素子においても積層型有機EL素子においても本質的に異なる点がない。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光剤の分子構造を変えることによってのみ上記4過程の特性を改良し得るのに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化することができることから、一般的には、単層型に構成するより積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

【0026】そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げてさらに説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、ソーダガラス、バリウムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスなどのガラスか、あるいは、プラスチック、セラミックなどの汎用の基板材料が用いられる。望ましい基板材料は透明なガラス及びプラスチックであり、シリコンなどの不透明なセラミックは、透明な電極と組合せて用いられる。

【0027】2は陽極であり、通常、真空蒸着、化学蒸着(CVD)、スパッタリングなどの方法により、基板1の一侧に密着させて、電気的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に亘って光透過率の大きい伝導材料を厚さ10乃至1,000nmに成膜することによって形成される。伝導材料としては、通常、金、白金、ニッケルなどの金属、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムの混合系(以下、「ITO」と略記する。)などの金属酸化物、あるいは、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする伝導性オリゴマー及びポリマーが用いられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるうえに、酸を用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

【0028】3は正孔注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、例えば、芳香族第三級アミン、ヒドラゾン、カルバゾール又はそれらの誘導体を厚さ1乃至1,000nmに成膜することによって形成される。芳香族第三級アミンは、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、「NPB」と略記する。)などのトリフェニルアミンやその多量体であっても、分子内にスピロセンターを有するものや、トリアリールア

ミンなどの、いわゆる、「 $\pi$ 電子系スターバースト分子」であってもよい。

【0029】4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入/輸送層3に密着させて、発光剤を厚さ10乃至1,000nm、望ましくは、10乃至200nmに成膜することによって形成される。発光剤としては、薄膜状態において高い蛍光量子収率を与える、例えば、化1で表されるクマリン誘導体か、汎用のオキサチアゾール、フェナントレン、トリアゾール誘導体、キナクリドン、ルブレン若しくはそれらの誘導体、あるいは、8-ヒドロキシキノリンなどのキノリン誘導体とアルミニウム、亜鉛、ベリリウムなどとの金属錯体が単独又は組合せて用いられる。化1で表されるクマリン誘導体をゲスト発光剤として用いる場合には、組合せて用いるホスト発光剤の種類にもよるけれども、通常、ホスト発光剤に対して0.01モル%以上、望ましくは、0.1乃至10モル%の範囲で配合する。

【0030】5は電子注入/輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、発光層4と密着させて、発光層4におけると同様の化合物か、あるいは、ベンゾキノン、アントラキノン、フルオレノンなどの環状ケトン又はその誘導体を厚さ10乃至500nmに薄膜にすることによって形成される。

【0031】6は陰極であり、通常、電子注入/輸送層5に密着させて、電子注入/輸送層5において用いられる化合物より仕事関数の低い(通常、6eV以下)、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、銀、アルミニウム、インジウムなどの金属を単独又は組合せて蒸着するか、あるいは、銅フタロシアニンなどによる緩衝層とITO電極を組合せて陰極とする。陰極6の厚みについては特に制限がなく、伝導性、製造コスト、素子全体の厚み、光透過性などを勘案しながら、通常、厚さ100nm以上に設定される。なお、電子注入の効率を改善するために、例えば、電子注入/輸送層5と陰極6との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属による薄膜を設けてもよい。

【0032】このように、この発明の有機EL素子は、基板1上に、陽極2、陰極6、発光層4、さらに、必要に応じて、正孔注入/輸送層3及び電子注入/輸送層5を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することにより得ることができる。各層を形成するに当たっては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最少限に抑えるべく、高真空下、詳細には、 $10^{-4}$ Torr以下で一貫作業するのが望ましい。また、ホスト発光剤とゲスト発光剤を組合せて用いる発光層を形成するに当たっては、あらかじめ、両発光剤を所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両発光剤の加熱温度を互いに独立して制御することによって、発光層における両発光剤の割合を調節する。なお、斯くして構築した有機EL素子は、使用環境におけ

る劣化を最少限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護膜で覆うのが望ましい。

【0033】図1に示す有機EL素子の場合、陽極2と陰極6との間に直流電圧を印加すると、陽極2から注入された正孔が正孔注入/輸送層3を経て発光層4に、また、陰極6から注入された電子が電子注入/輸送層5を経て発光層4にそれぞれ到達する。その結果、発光層4において、正孔と電子の再結合が生じ、それにより生じた励起状態の発光剤から所定の波長の光が陽極2及び基板1を透過して放出されることとなる。

【0034】この発明による有機EL素子の用途について説明すると、この発明の有機EL素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性直流電圧を断続的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の非パルス性直流電圧（通常、3乃至10V）を連続的に印加して駆動する。この発明の有機EL素子は、可視領域、とりわけ、緑色域における発光の色純度が良いうえに、発光効率及び耐久性に優れているので、発光体や、情報を視覚的に表示する機器において多種多様の用途を有する。この発明の有機EL素子を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量な平板状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測機器、計器一般、通信機器、医療用電子計測機器、自動車などの車輛搭載機器、船舶の搭載機器、航空機の管制機器、宇宙船の搭載機器、インテリア、看板、標識における省エネルギーにして省スペースな光源として有用である。コンピューター、テレビ、ビデオ、ゲーム、時計、カーナビゲーション、オシロスコープ、レーダー、ソナーにおける情報表示機器に用いる場合には、単独又は赤色域、緑色域若しくは青色域で発光する有機EL素子と組合せつつ、必要に応じて、例えば、表示パネルの形態に加工した後、汎用の単純マトリックス方式及びアクティブマトリックス方式を適用して駆動する。

【0035】以下、この発明の実施の形態につき、先ず、参考例1乃至参考例2において、この発明で用いるクマリン誘導体の調製について説明し、次いで、実施例1乃至実施例3において、そのクマリン誘導体を用いる有機EL素子、斯かる有機EL素子を用いる表示パネル及び、斯かる表示パネルを用いる情報表示装置につき説明する。

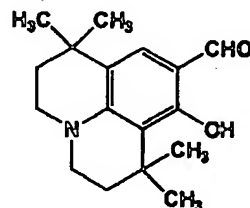
【0036】

【参考例1】〈クマリン誘導体〉化12で表される9-ホルミル-8-ヒドロキシ-1,1,7,7-テトラメチルクロリジン25gとシアノアセトアミド8.5gをメタノール中で加熱溶解し、ピペリジン1.9mlを加えて環流下で3時間反応させた。この反応物を冷却して

析出した結晶を濾取し、化13で表される化合物（以下、「アミド中間体」という）を20.5g得た。得られたアミド中間体の19gと1-アミノ-2-チオナフトールの9.2gにN,N-ジメチルホルムアミド50mlを加え、110℃で4時間反応させた。この反応物を放冷して析出した結晶を濾取した。得られた結晶を、クロロホルム60mlに溶解し、濾過した後、メタノール140mlを加えて結晶化させた。この結晶を濾取し、化2で表されるクマリン誘導体の朱色結晶を18.2g得た。

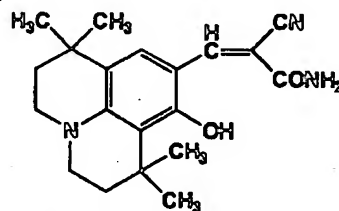
【0037】

【化12】



【0038】

【化13】



【0039】常法にしたがって測定したところ、本例のクマリン誘導体の融点は277乃至281℃であり、塩化メチレン中で測定すると、波長489nm及び516nmにそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で<sup>1</sup>H-核磁気共鳴スペクトル（以下、「<sup>1</sup>H-NMR」と略記する。）を測定したところ、化学シフトδ（ppm, TMS）が1.36（6H, s）、1.60（6H, s）、1.81（2H, t）、1.85（2H, t）、3.30（2H, t）、3.39（2H, t）、7.37（1H, s）、7.55乃至7.60（1H, m）、7.64乃至7.70（1H, m）、7.76（1H, d）、7.94乃至7.98（2H, m）、8.93（1H, d）、9.00（1H, s）の位置にそれぞれピークが観察された。

【0040】

【参考例2】〈クマリン誘導体〉参考例1の方法により得た、化13で表されるアミド中間体の3.4gと2-アミノ-4-フェニルチオフェノールの3.0gにN,N-ジメチルホルムアミド30mlを加え、140℃で4時間反応させた。この反応物を放冷して析出した結晶を濾取した。得られた結晶を、クロロホルム30mlに溶解し、濾過した後、メタノール70mlを加えて結晶化させた。この結晶を濾取し、化5で表されるクマリン誘導体の朱色結晶を2.5g得た。



【0041】常法にしたがって測定したところ、本例のクマリン誘導体の融点は230乃至234℃であり、塩化メチレン中で測定すると、波長483nm及び511nmにそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で<sup>1</sup>H-NMRを測定したところ、化学シフトδ(ppm, TMS)が1.32(6H, s)、1.61(6H, s)、1.78(2H, t)、1.84(2H, t)、3.31(2H, t)、3.39(2H, t)、7.32(1H, s)、7.35乃至7.41(1H, m)、7.46乃至7.51(2H, m)、7.59乃至7.62(1H, dd)、7.70乃至7.72(2H, m)、8.05(1H, d)、8.22(1H, d)、8.86(1H, s)の位置に

化合物	吸収極大波長(nm)	蛍光極大波長(nm)	融点(℃)
化学式 2	489	516	277~281
化学式 5	483	511	230~234

## 【0044】

【実施例1】〈有機EL素子〉王水蒸気によりパターン化した厚さ100nmの透明ITO電極を有するガラス基板を中性洗剤、純水及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄し、煮沸したイソプロピルアルコールから引上げ、乾燥し、紫外線オゾンにより洗浄し、蒸着装置に固定した後、10<sup>-1</sup>Torrまで減圧した。次いで、ガラス基板における陽極としてのITO透明電極を有する面に対してNPBを厚さ60nmになるまで蒸着して正孔注入／輸送層を形成した。その後、膜厚センサーでモニターしながら、参考例1及び参考例2の方法により得た化2及び化5で表されるクマリン誘導体及び、別途常法により調製した化14で表されるクマリン誘導体のいずれかとトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、「Alq3」と略記する。)とを重量比0.8:100になるように、厚さ20nmまで共蒸着して発光層を形成し、さらに、Alq3を厚さ40nmまで蒸着して電子注入／輸送層を形成した後、弗化リ

それぞれピークが観察された。

【0042】参考例1及び参考例2の方法により得たクマリン誘導体につき、表1に諸物性を纏めた。表1において、吸収極大波長は、塩化メチレンに溶解して測定したものであり、また、蛍光極大波長は、塩化メチレン中、濃度10<sup>-1</sup>Mで測定したものである。なお、この発明で用いるクマリン誘導体は、構造によって、原料、反応条件及び収量に若干の違いはあるものの、化2乃至化8で表されるものを含めて、参考例1及び参考例2に記載された方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて容易に調製することができる。

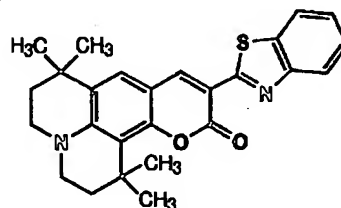
## 【0043】

## 【表1】

チウムとアルミニウムをこの順序でそれぞれ厚さ0.5nm及び150nmになるまで蒸着して陰極を形成した。その後、窒素雰囲気下で、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂を用いて封止して3種類の有機EL素子を得た。

## 【0045】

## 【化14】



【0046】斯くして得た有機EL素子につき、常法にしたがって発光特性を試験した。結果を表2にまとめた。

## 【0047】

## 【表2】

化合物	発光極大波長(nm)	輝度(cd/m <sup>2</sup> )*1	寿命(hr)*2
化学式 2	533	1050	7600
化学式 5	529	671	2500
化学式 14	525	400	1500

\*1: 電流 11mA/cm<sup>2</sup> で駆動した場合の測定値

\*2: 初期輝度 300cd/m<sup>2</sup> で定電流駆動した場合の半減期

【0048】表2の結果に見られるとおり、本例の有機EL素子は、直流電圧を印加すると、波長530nm付近の可視領域に発光極大を有する緑色発光をもたらした。また、発光スペクトルを測定したところ、発光極大における半値幅はいずれも約60nmと狭く、良好な色純度であることが確認された。発光は3V前後から確認され、15V付近で最高輝度が40,000cd/m<sup>2</sup>に達する場合もあった。発光は安定して持続し、発光開始から100時間経過した時点においても部分的暗黒部

(ダークスポット)は観察されなかった。初期輝度300cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動したときの半減期はいずれも1,500時間以上であった。化2及び化5で表されるクマリン誘導体を用いたときの半減期はことに長く、いずれも2,500時間以上であった。また、化2及び化5で表されるクマリン誘導体を用いた場合、輝度の点においても化14で表されるクマリン誘導体を用いたものより優れていた。緑色の色純度の点からは、化5で表されるクマリン誘導体を用いた場合、より優れた緑色で

あった。

【0049】これらの結果は、本例の有機EL素子が、色純度が良く、発光効率と素子寿命に優れた緑色発光素子であることを物語っている。

【0050】

【実施例2】〈表示パネル〉図2に示すのは、この発明の有機EL素子を主体とする単純マトリックス方式の表示パネル（水平方向に20電極列、垂直方向に30電極列）であり、斯かる表示パネルは次のようにして作製することができる。

【0051】すなわち、先ず、実施例1の方法に準じてガラス基板10の一側にITO透明電極による陽極14を形成した後、湿式エッチング法により陽極14をストライプ状に加工する。次いで、実施例1の方法に準じて正孔注入／輸送層16、発光層18を順次形成し、メカニカルマスクを用いて陰極20をストライプ状に形成した後、ガラス板（図示しない）と紫外線硬化樹脂により有機EL素子を封止する。なお、本例の表示パネルにおいては、使用時の温度上昇を抑えるべく、必要に応じて、陰極20の背面側に放熱板や冷却ファンを取り付け

てもよい。

【0052】

【実施例3】〈情報表示機器〉図3に示すのは、実施例2の方法により作製した表示パネルを用いる情報表示機器である。図3において、30は出力電圧4.5Vの直流電源であり、その出力端には二つの昇圧回路32、34が接続されている。昇圧回路32は5乃至12Vの範囲の直流電圧を供給することができ、その出力端はドライバ回路36に接続されている。もう一方の昇圧回路34は、5Vの定電圧をマイクロコンピュータ38に供給するためのものである。

【0053】マイクロコンピュータ38は、外部と信号をやりとりするI/Oインターフェース38aと、プログラムなどを記憶するROM38bと、各種のデータを記憶するRAM38cと、各種の演算を実行するCPU38dを含んでなる。マイクロコンピュータ38には、マイクロコンピュータ38に8MHzのクロック信号を供給するクロック発生回路40と、二つの発振回路42、44がそれぞれ接続されており、その二つの発振回路42、44は、マイクロコンピュータ38に、それぞれ、表示速度を制御する5乃至50Hzの信号と、走査周波数を制御する0.2乃至2kHzの信号を供給するためのものである。

【0054】48はこの発明の有機EL素子を主体とする表示パネルであり、ドライバ回路36、46を介してマイクロコンピュータ38に接続されている。ドライバ回路36は、昇圧回路32からの直流電圧が表示パネルに印加されるのを制御する回路であって、表示パネル48における垂直方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなる。したがって、このドライ

バ回路36におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている垂直方向の電極列に昇圧回路32からの電圧が印加されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなり、ドライバ回路46におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている水平方向の電極列が接地されることとなる。

【0055】本例の情報表示機器は斯く構成されているので、マイクロコンピュータ38の指示にしたがってドライバ回路36、46におけるトランジスタがオンすると、表示パネル48の垂直方向及び水平方向における対応する電極列間に所定の電圧が印加され、その交点に位置する有機EL素子が発光することとなる。したがって、例えば、ドライバ回路46を適宜制御することによって水平方向の電極列を1列選択し、その電極列を接地しつつ、ドライバ回路36を適宜制御することによって垂直方向の電極列に接続されたトランジスタを順次オンすれば、その選択された水平方向の電極列全体が水平方向に走査され、所与の画素が表示されることとなる。斯かる走査を垂直方向に順次繰返すことによって、1画面全体を表示できる。なお、本例におけるドライバ回路36は、電極1列分のデータレジスタを有しているので、この記憶されているデータに基づいてトランジスタを駆動するのが好適である。

【0056】表示する情報は、表示の速度と周期に合わせて外部から供給するか、あるいは、例えば、文字情報などのように、一定のパターンを有する情報については、ROM38bにそのパターンをあらかじめ記憶させておき、これをデータとしてもよい。また、通常のNTSC方式によるテレビジョン放送を表示する場合には、まず、受信した信号を放送規格に基づく水平周波数、垂直周波数にしたがって水平同期信号と垂直同期信号とに分離するとともに、映像信号を表示パネル48の画素数に対応したデジタル信号に変換する。マイクロコンピュータ38にこれらの信号を適宜同期させて供給することにより、テレビジョン放送を表示パネル48に表示することができる。

【0057】

【発明の効果】叙上のとおり、この発明は、クマリン誘導体の産業上有用な特性の新規な発見に基づくものである。斯かるクマリン誘導体を含んでなるこの発明の有機EL素子は、可視領域、とりわけ、緑色域における発光の色純度が良いうえに、発光効率と耐久性にも優れているので、照明一般における光源としての発光体や、情報を視覚的に表示する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

【0058】斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

15

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明による有機EL素子の概略図である。

【図2】 この発明による表示パネルの概略図である。

【図3】 この発明による情報表示機器のブロックダイアグラムである。

【符号の説明】

- 1、10 基板  
2、14 陽極  
3、16 正孔注入／輸送層  
4、18 発光層

5

電子注入／輸送層

6、20

陰極

30

直流電源

32、34

昇圧回路

36、46

ドライバ回路

38

マイクロコンピュータ

40

クロック発生回路

42、44

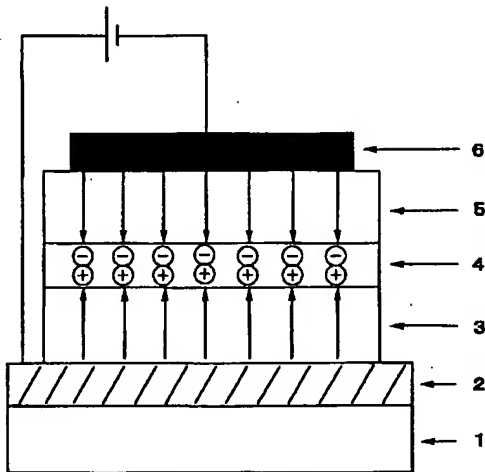
発振回路

48

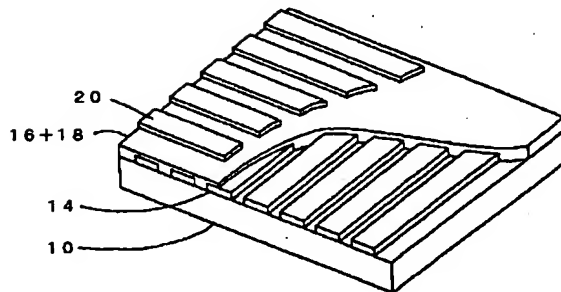
表示パネル

10

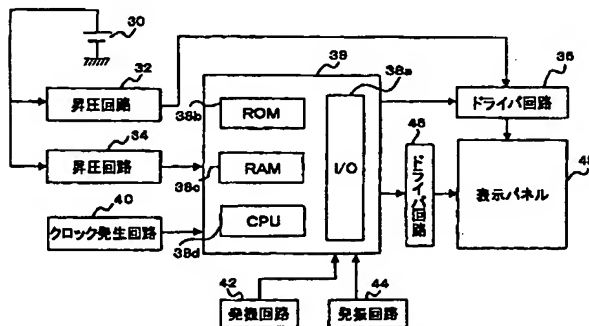
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 菅 貞治

岡山県玉野市宇野 8 丁目 1 番 7 号

(72)発明者 時任 静士

愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41 番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 藤川 久喜

愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41 番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 三浦 篤志

愛知県愛知郡長久手町長湫字横道 41 番地の  
1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓

愛知県愛知郡長久手町長湫字横道41番地の

1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB03 AB04 BA06 CA01

CA02 CA05 CB01 DA00 DB03

EB00 FA01 GA00 GA01